

10/587403

## Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000954

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-018472  
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/00954

12.4.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 1月27日

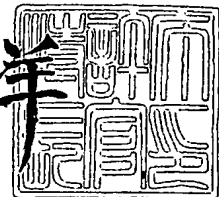
出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-018472  
[ST. 10/C]: [JP2004-018472]

出 願 人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

2005年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2005-3012647

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1040040  
【提出日】 平成16年 1月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 山田 浩  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成ケミカルズ株式会社内  
    【氏名】 留場 啓  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
    【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 228095  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

円筒状支持体あるいはシート状支持体上に、感光性樹脂組成物層を形成する工程、形成された感光性樹脂層に光を照射しレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層を形成する工程、その後、該感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程を含み、感光性樹脂層に照射する光が200nm以上450nm以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、かつ前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 2】

更に、感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程の後に、再度、前記感光性樹脂硬化物層に光を照射する工程を含み、感光性樹脂硬化物層に再度照射される光が200nm以上450nm以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂硬化物層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 3】

感光性樹脂層あるいは感光性樹脂硬化物層に光を照射する雰囲気が、大気中であることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 4】

感光性樹脂層が、20℃において液状であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 5】

感光性樹脂層および感光性樹脂硬化物層が、無機多孔質体(c)を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 6】

レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層が、継ぎ目のない層であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 7】

感光性樹脂組成物が、光重合開始剤を含有し、該光重合性開始剤が水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 8】

水素引き抜き型光重合開始剤が、ベンゾフェノン類、キサントン類、アントラキノン類から選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、かつ崩壊型光重合開始剤が、ベンゾインアルキルエーテル類、2,2-ジアルコキシ-2-フェニルアセトフェノン類、アシルオキシムエステル類、アゾ化合物類、有機イオウ化合物類、ジケトン類から選ばれる少なくとも一種の化合物からなることを特徴とする請求項7に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 9】

無機多孔質体(c)の平均細孔径が1nm以上1000nm以下、細孔容積が0.1ml/g以上10ml/g以下、比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上1500m<sup>2</sup>/g以下、かつ吸油量が10ml/100g以上2000ml/100g以下であることを特徴とする請求項5に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

## 【請求項 10】

無機多孔質体(c)が、数平均粒子径0.1μm以上100μm以下であって、少なくとも70%の粒子の真球度が0.5~1の範囲の球状粒子であることを特徴とする請求項

5、9のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

【請求項11】

感光性樹脂組成物が、数平均分子量1000以上20万以下の樹脂(a)、数平均分子量1000未満でその分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、無機多孔質体(c)を含有していることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な円筒状フレキシ印刷原版の製造方法。

【請求項12】

有機化合物(b)の全体量の20wt%以上が脂環族、芳香族の少なくとも1種類以上の誘導体であることを特徴とする請求項11に記載のレーザー彫刻可能な円筒状フレキシ印刷原版の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】レーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、レーザー彫刻によるフレキシ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターン形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成、電子回路形成における導体、半導体、絶縁体のパターン印刷、光学部品の反射防止膜、カラーフィルター、(近)赤外線カットフィルター等の機能性材料のパターン形成、更には液晶ディスプレイあるいは有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の表示素子の製造における配向膜、下地層、発光層、電子輸送層、封止材層の塗膜・パターン形成に適したレーザー彫刻可能な円筒状あるいはシート状フレキシ印刷原版の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

段ボール、紙器、紙袋、軟包装用フィルムなどの包装材、壁紙、化粧板などの建築材、ラベル印刷などに用いられるフレキシ印刷は各種の印刷方式の中でその比重を高めている。これに用いる印刷版の製作には、通常、感光性樹脂が用いられることが多く、液状の樹脂、又はシート状に成形された固体樹脂板を用い、フォトマスクを感光性樹脂上に置き、マスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、非架橋部分を現像液で洗い落とすという方法が用いられてきた。近年、感光性樹脂表面にブラックレイヤーという薄い光吸収層を設け、これにレーザー光を照射し感光性樹脂板上に直接マスク画像を形成後、そのマスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、光の非照射部分の非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキシCTPという技術が開発され、印刷版製作の効率改善効果から、採用が進みつつある。しかしながら、この技術も現像工程が残るなど、効率改善効果も限られたものであり、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成し、しかも現像不要である技術の開発が求められている。

## 【0003】

その方法として直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。この方法で凸版印刷版やスタンプを作成することは既に行なわれており、それに用いられる材料として種々のものが知られている。

例えば、特許文献1(特公昭47-5121号公報(米国特許3549733号明細書))ではポリオキシメチレンまたはポリクロラルを用いることが開示されている。また特許文献2(特表平10-512823号公報(ドイツ国特許A19625749号))にはシリコンポリマーもしくはシリコンフッ素ポリマーを用いることが記載されているが、感光性樹脂は用いられていない。

## 【0004】

レーザー彫刻用の円筒状印刷原版として架橋ゴムを用いたものが知られている。円筒状ゴム版の製造工程において、流動性のあるゴム材料を円筒状支持体上にコーティングする工程、加硫による熱架橋を行なう工程、表面を研磨する工程が必須であり、煩雑な処理工程に加え、架橋が安定化するまでに多大な時間を要するという致命的な問題を抱えていた。

## 【0005】

特許文献3(特開2001-121833号公報(欧州特許公開1080883号公報))には、シリコンゴムを用い、その中にレーザー光線の吸収体としてカーボンブラックを混合する記載があるが、感光性樹脂を用いたものではない。

特許文献4(特開2002-3665号公報)では、エチレンを主成分とするエラストマー材料が使用されているが、感光性樹脂を用いているものではなく、熱により硬化させているため、硬化速度が遅く、そのため成膜精度が劣る。

## 【0006】

他方、特許文献5(日本国特許第2846954号(米国特許第5798202号))、特許文献6(日本国特許第2846955号(米国特許第5804353号))にはS

BS、SIS、SEBS等の熱可塑性エラストマーを機械的、光化学的、熱化学的に強化した材料を用いることが開示されている。熱可塑性エラストマーを用いる場合、赤外線領域の発振波長を有するレーザーを用いて彫刻を実施すると、熱によりレーザービーム径の寸法を大きく逸脱した部分の樹脂までが熔融するため、高解像度の彫刻パターンを形成することができない。そのため、熱可塑性エラストマー層に充填剤を添加することにより機械的に強化を図ることが必須とされている。前記特許では、熱可塑性エラストマー層の機械的強化とレーザー光の吸収性向上を目的として、特に機械的強化効果の極めて高いカーボンブラックが混合されている。しかしながら、カーボンブラックが混合されているために、光を用いて光化学的強化を試みる場合、光線透過性を犠牲にすることになる。したがって、これらの材料をレーザー彫刻すると除去が難しいカス（液状の粘稠物を含む）が大量に発生し、その処理に多大な時間を要するばかりでなく、レリーフに融解によるエッジ部に盛り上がりが生じたり、エッジ部がだれて不鮮明になったり、また、網点の形状が崩れるなどの難点を生じる。更に、光硬化工程で用いる光源の強度については一切記載がなく、高強度光源の光を照射して光硬化させて得られる感光性樹脂硬化物の物性等に関する記載も一切ない。

#### 【0007】

また、特にレーザー彫刻の際に樹脂の分解生成物であると推定される液状のカスが多量に発生すると、レーザー装置の光学系を汚すばかりでなく、レンズ、ミラー等の光学部品の表面に付着した液状樹脂が焼きつきを発生させ、装置上のトラブルの大きな要因となる。特許文献7（特表2003-526697号公報）に、液状感光性樹脂組成物を用いたレーザー彫刻印刷原版に関する記載があり、レーザー彫刻時に多量に発生する液状カスの除去を、無機多孔質体を用いて行っている。しかしながら、高強度紫外線を用いて光硬化させて得られる感光性樹脂硬化物の物性についての記載はない。

#### 【0008】

一般的に感光性樹脂からフレキシ印刷版を形成する際に使用する露光機には、中心波長が350nmから380nmにあり、発光波長の半値巾が10nmから20nm程度の、ケミカルランプ等の極めて波長範囲の狭い光源を用いている。これは、微細なパターンの形成が必須であるため、このような波長範囲の狭い光源を用いて、この課題解決を達成しているようである。また、微細パターン形成において、パターン形成性の観点から極端に高強度の光源を用いないのが一般的である。これらの光ではUVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 程度、前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $0\text{mW}/\text{cm}^2$ となる。

#### 【0009】

このように、これまで種々のレーザー彫刻用の材料が提案されており、感光性樹脂組成物を光硬化させる方法については公知である。しかし、感光性樹脂組成物に高強度の紫外線を照射し、光硬化させて得られる感光性樹脂硬化物を利用したレーザー彫刻可能な印刷原版に関しては知られていない。使用される光源の強度によって、形成される光硬化物の物性、表面状態が大きく異なる。

【特許文献1】特公昭47-5121号公報

【特許文献2】特表平10-512823号公報

【特許文献3】特開2001-121833号公報

【特許文献4】特開2002-3665号公報

【特許文献5】特許第2846954号公報

【特許文献6】特許第2846955号公報

【特許文献7】特表2003-526697号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明は、光照射により得られた感光性樹脂硬化物層中に、未反応の重合性不飽和基を

有する有機化合物の残存量が少なく、硬化物の硬度を低くでき、かつレーザー彫刻性の良好な印刷原版を製造するための方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは鋭意検討し、円筒状支持体あるいはシート状支持体上に、感光性樹脂組成物層を形成する工程、形成された感光性樹脂層に光を照射しレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層を形成する工程、その後、該感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程を含み、感光性樹脂層に照射する光が200nm以上450nm以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法により、上記のような課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、本発明の方法は、レーザー光照射により樹脂を除去し印刷版を形成する場合、彫刻カスが多量に発生する凸版印刷版形成で特に効果がある。

【0012】

本発明は下記の通りである。

1. 円筒状支持体あるいはシート状支持体上に、感光性樹脂組成物層を形成する工程、形成された感光性樹脂層に光を照射しレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層を形成する工程、その後、該感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程を含み、感光性樹脂層に照射する光が200nm以上450nm以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、かつ前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

【0013】

2. 更に、感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程の後に、再度、前記感光性樹脂硬化物層に光を照射する工程を含み、感光性樹脂硬化物層に再度照射される光が200nm以上450nm以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂硬化物層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする1.に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

【0014】

3. 感光性樹脂層あるいは感光性樹脂硬化物層に光を照射する雰囲気、大気中であることを特徴とする1.、2.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

4. 感光性樹脂層が、20℃において液状であることを特徴とする1.から3.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

5. 感光性樹脂層および感光性樹脂硬化物層が、無機多孔質体(c)を含むことを特徴とする1.から4.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

6. レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層が、継ぎ目のない層であることを特徴とする1.から5.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

7. 感光性樹脂組成物が、光重合開始剤を含有し、該光重合性開始剤が水素引き抜き型光重合開始剤および崩壊型光重合開始剤を含むことを特徴とする1.から6.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

【0015】

8. 水素引き抜き型光重合開始剤が、ベンゾフェノン類、キサントン類、アントラキ



ノン類から選ばれる少なくとも一種の化合物からなり、かつ崩壊型光重合開始剤が、ベンゾインアルキルエーテル類、2,2-ジアルコキシ-2-フェニルアセトフェノン類、アシルオキシムエステル類、アゾ化合物類、有機イオウ化合物類、ジケトン類から選ばれる少なくとも1種類の化合物からなることを特徴とする7.に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

#### 【0016】

9. 無機多孔質体(c)の平均細孔径が1nm以上1000nm以下、細孔容積が0.1ml/g以上10ml/g以下、比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上1500m<sup>2</sup>/g以下、かつ吸油量が10ml/100g以上2000ml/100g以下であることを特徴とする5.に記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

10. 無機多孔質体(c)が、数平均粒子径0.1μm以上100μm以下であって、少なくとも70%の粒子の真球度が0.5~1の範囲の球状粒子であることを特徴とする5.、9.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

#### 【0017】

11. 感光性樹脂組成物が、数平均分子量1000以上20万以下の樹脂(a)、数平均分子量1000未満でその分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、無機多孔質体(c)を含有していることを特徴とする1.から10.のいずれかに記載のレーザー彫刻可能な円筒状フレキシ印刷原版の製造方法。

12. 有機化合物(b)の全体量の20wt%以上が脂環族、芳香族の少なくとも1種類以上の誘導体であることを特徴とする11.に記載のレーザー彫刻可能な円筒状フレキシ印刷原版の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明の印刷原版の製造方法により、光照射により得られた感光性樹脂硬化物層中に、未反応の重合性不飽和基を有する有機化合物の残存量が少なく、硬化物の硬度を低くでき、かつレーザー彫刻性の良好な印刷原版を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

以下、本発明について、特にその好ましい実施態様を中心に、詳細に説明する。

本発明の印刷原版は、レーザー光を用いて彫刻可能な円筒状の印刷原版である。レーザー光が照射された部分が除去され凹部が形成される。

本発明のレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法は、円筒状支持体あるいはシート状支持体上に、感光性樹脂組成物層を形成する工程、形成された感光性樹脂層に光を照射しレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層を形成する工程と、その後の、該感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程を含んでいる。更に、感光性樹脂層に照射される光が200nm以上450nm以下の波長領域の光を含み、かつ感光性樹脂層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）とUV-35-APRフィルターを用いて測定した場合、20mW/cm<sup>2</sup>以上、前記UVメーターとUV-25フィルターを用いて測定した場合、3mW/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする。

#### 【0020】

上記のような照度の強力な光源を用いることにより、感光性樹脂組成物層内部および表面の硬化性を確保することができるのみならず、得られた光硬化物の硬度を低くできるとい、驚くべき効果を見出した。感光性樹脂組成物では、光硬化物の硬度を高くすることは比較的容易に達成することができるが、硬度を低い方向へシフトさせるには、用いる感光性樹脂組成物中の高分子成分あるいは重合性不飽和基を有する有機化合物の種類を大幅に変更する必要があるなど、極めて難しい。その理由は、感光性樹脂組成物中の成分を変更することにより、耐溶剤性、耐摩耗性、機械的物性など、別の物性を大幅に低下させてしまうことが多々あるからである。それゆえ、光源として強度の高いものを用いることにより容易に低硬度化が達成できる効果は、驚きであった。この低硬度化の要因が、硬化が

不十分であることに拠るものではなく、すなわち、感光性樹脂組成物中の未反応重合性不飽和基の残存率が多いことに拠るものではない結果も、驚きであった。この要因は現時点で不明であるが、弱い光で徐々に光硬化反応が進行してゆく場合と、非常に強い光により瞬時に光硬化反応が進む場合とで、反応のメカニズムが大きく異なるためと推測している。この現象は、得られた光硬化物を、熱分解ガスクロマトグラフ法を用いて、多段に昇温させる分析方法により確かめることができる。すなわち、熱分解ガスクロマトグラフ装置内のサンプルを分解の開始する温度より低い温度で一定時間保持すると、未反応の重合性不飽和基を有する有機化合物が蒸発して出てくるので、この蒸発物の量を、ガスクロマトグラフ法を用いて定量的に比較することができる。

#### 【0021】

更に重合性不飽和基を有する有機化合物の未反応物が少ないことは、印刷に用いる溶剤へ印刷版内部から溶出する成分が少ないことを意味し、印刷に使用する印刷版の経時変化が少ないという効果もある。

また、高強度光源の光を照射して得られる感光性樹脂硬化物の場合、レーザー彫刻時に発生する液状カス量が少なく、発生した液状カスによって網点パターンが膨潤し太る現象を抑制する効果もある。

円筒状支持体あるいはシート状支持体上に感光性樹脂組成物層を形成する方法として、特に限定するものではないが、20℃において液状の感光性樹脂組成物を塗布する方法、20℃において固体状の感光性樹脂組成物を加熱溶融させ押し出し機等の装置を用いて前記支持体上に押し出し、カレンダーロール等を用いて膜厚を均一にする方法などを挙げることができる。液状感光性樹脂組成物を塗布する方法は、ドクターブレード法、スプレーコート法、グラビアコート法、スピコート法等、公知の方法をとることができる。

#### 【0022】

成形された感光性樹脂組成物は、光の照射により架橋せしめ、レーザー彫刻可能な印刷原版を形成する。また、成型しながら光の照射により架橋させることができる。光を使って架橋させる方法は、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有し好適である。硬化に用いられる光源としてはメタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等強度の強い光源を挙げることができる。また、複数種類の光源の光を照射しても構わない。しかしながら、高強度の光源を用いても、光源から感光性樹脂組成物層までの距離や、光源と感光性樹脂組成物層の間に光を吸収するフィルム等の存在により、実際に感光性樹脂組成物層に照射される光の強度は大きく影響を受けるので注意が必要である。

#### 【0023】

本発明では、感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、形成された感光性樹脂組成物層を強力な光源を用いて光硬化させた後、所定の膜厚になるように切削、研磨等の整形工程を経ることができる。この整形工程の後、再度、強力な光源を用いて光照射し、感光性樹脂硬化物層の表面および内部を処理することが、より効果的である。

本発明では、感光性樹脂組成物に光照射する雰囲気は、気体雰囲気であることが好ましい。特に大気中で光硬化させることが好ましく、光照射に用いる装置を、より簡略化することができる。

#### 【0024】

レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層中に無機多孔質体(c)を含有させることにより、レーザー彫刻工程で発生する液状カスを吸収除去することができる。光硬化前の感光性樹脂組成物は、数平均分子量1000以上20万以下の樹脂(a)、数平均分子量100未満でその分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、および無機多孔質体(c)を含有することが好ましい。

#### 【0025】

樹脂(a)の種類としては、エラストマーであっても非エラストマーであっても構わないし、20℃において固体状ポリマーであっても液状ポリマーであっても構わない。また、熱可塑性樹脂を用いる場合、ポリマー全重量の30wt%以上、好ましくは50wt%

以上、更に好ましくは70wt%以上含有していることが望ましい。熱可塑性樹脂の含有率が30wt%以上であれば、レーザー光線照射により樹脂が十分に流動化するため、後述する無機多孔質体に吸収される。ただし、軟化温度が300℃を越えて大きい樹脂を用いる場合、円筒状に成形する温度も当然高くなるため、他の有機物が熱で変性、分解することが懸念されるため、溶剤可溶性樹脂を溶剤に溶かした状態で塗布し使用することが好ましい。

#### 【0026】

特に、円筒状樹脂版への加工の容易性の観点、また、熱に対する分解のし易さの点から、樹脂(a)として20℃において液状の高分子を使用することが好ましい。樹脂(a)として、20℃において液状のポリマーを使用した場合、形成される感光性樹脂組成物も液状となるので、低い温度で成形することができる。

本発明で用いる樹脂(a)の数平均分子量は、1000から20万の範囲が好ましい。より好ましい範囲としては、5000から10万である。数平均分子量が1000から20万の範囲であれば、印刷原版の機械的強度を確保することができ、レーザー彫刻時、樹脂を十分に溶融あるいは分解させることができる。本発明の数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、分子量既知のポリスチレン標品に対して評価したものである。

#### 【0027】

用いる感光性樹脂としては、液状化し易い樹脂や分解し易い樹脂が好ましい。分解し易い樹脂としては、分子鎖中に分解し易いモノマー単位としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、エステル化合物類、エーテル化合物類、ニトロ化合物類、カーボネート化合物類、カルバモイル化合物類、ヘミアセタールエステル化合物類、オキシエチレン化合物類、脂肪族環状化合物類等が含まれていることが好ましい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート類、脂肪族カルバメート類、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ニトロセルロース、ポリオキシエチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロヘキサジエン水添物、あるいは分岐構造の多いデンドリマー等の分子構造を有するポリマーは、分解し易いものの代表例である。また、分子鎖中に酸素原子を多数含有するポリマーが分解性の観点から好ましい。これらの中でも、カーボネート基、カルバメート基、メタクリル基をポリマー主鎖中に有する化合物は、熱分解性が高く好ましい。例えば、(ポリ)カーボネートジオールや(ポリ)カーボネートジカルボン酸を原料として合成したポリエステルやポリウレタン、(ポリ)カーボネートジアミンを原料として合成したポリアミドなどを熱分解性の良好なポリマーの例として挙げることができる。これらのポリマー主鎖、側鎖に重合性不飽和基を含有しているものであっても構わない。特に、末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の反応性官能基を有する場合には、主鎖末端に重合性不飽和基を導入することも容易である。

#### 【0028】

本発明で用いる熱可塑性エラストマーとして特に限定するものではないが、スチレン系熱可塑性エラストマーであるSBS(ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン)、SIS(ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン)、SEBS(ポリスチレンーポリエチレンーポリブタジエンーポリスチレン)等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。より熱分解性を向上させるために、分子骨格中に分解性の高いカルバモイル基、カーボネート基等の易分解性官能基を主鎖に導入したポリマーを用いることもできる。

#### 【0029】

また、より熱分解性の高いポリマーと混合して用いても構わない。熱可塑性エラストマーは加熱することにより流動化するため、本発明で用いる無機多孔質体と混合することが可能となる。熱可塑性エラストマーとは、加熱することにより流動し通常の熱可塑性プラスチック同様成形加工ができ、常温ではゴム弾性を示す材料である。分子構造としては、

ポリエーテルあるいはゴム分子のようなソフトセグメントと、常温付近では加硫ゴムと同じく塑性変形を防止するハードセグメントからなり、ハードセグメントとしては凍結相、結晶相、水素結合、イオン架橋など種々のタイプが存在する。

#### 【0030】

印刷版の用途により、熱可塑性エラストマーの種類を選択できる。例えば、耐溶剤性が要求される分野では、ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましく、耐熱性が要求される分野では、ウレタン系、オレフィン系、エステル系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの種類により、硬度を大きく変えることができる。通常の印刷版での用途では、ショアA硬度が20～75度の領域、紙、フィルム、建築材料の表面凹凸パターンを形成するエンボス加工の用途では、比較的硬い材料が必要であり、ショアD硬度で、30～80度の領域である。

#### 【0031】

熱可塑性樹脂において非エラストマー性のものとして、特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

#### 【0032】

本発明の熱可塑性樹脂の軟化温度は、50℃以上300℃以下であることが好ましい。より好ましい範囲としては80℃以上250℃以下、更に好ましくは100℃以上200℃以下である。軟化温度が50℃以上であれば常温で固体として取り扱うことができ、シート状あるいは円筒状に加工したものを変形させずに取り扱うことができる。また軟化温度が300℃以下である場合、円筒状に加工する際に極めて高い温度に加熱する必要がなく、混合する他の化合物を変質、分解させずに済む。本発明の軟化温度の測定は、動的粘弾性測定装置を用い、室温から温度を上昇していった場合、粘性率が大きく変化する（粘性率曲線の傾きが変化する）最初の温度で定義する。

#### 【0033】

また、本発明の樹脂(a)として溶剤可溶性樹脂であっても構わない。具体的には、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

本発明の樹脂(a)は、通常反応性の高い重合性不飽和基を持たないものが多いが、分子鎖の末端あるいは側鎖に反応性の高い重合性不飽和基を有していても構わない。反応性の高い重合性不飽和基を有するポリマーを用いた場合、極めて機械的強度の高い印刷原版を作製することができる。特にポリウレタン系、ポリエステル系熱可塑性エラストマーでは、比較的簡単に分子内に反応性の高い重合性不飽和基を導入することが可能である。ここで言う分子内とは高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接、重合性不飽和基が付いている場合なども含まれる。例えば直接、重合性の不飽和基をその分子末端に導入したものをを用いても良いが、別法として、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する数千程度の分子量の上記成分の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤（例えば水酸基やアミノ基の場合のポリイソシアネートなど）を反応させ、分子量の調節、及び末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と重合性不飽和基を有する有機化合物と反応させて末端に重合性不飽和基を導入する方法などの方法が好適にあげられる。

#### 【0034】

有機化合物(b)は、ラジカル、または付加重合反応に関与する不飽和結合を有した化合物であり、樹脂(a)との希釈のし易さを考慮すると数平均分子量は1000未満が好ましい。ラジカル重合反応に関与する不飽和結合を有する官能基としては、ビニル基、アセチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基などが好ましい例である。また、付加重合反応に関与する不飽和結合を有する官能基としては、シンナモイル基、チオール基、

アジド基、開環付加反応するエポキシ基、オキセタン基、環状エステル基、ジオキシラン基、スピロオルトカーボネート基、スピロオルトエステル基、ビスクロオルトエステル基、シクロシロキサン基、環状イミノエーテル基等を挙げることができる。

【0035】

有機化合物 (b) の具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、(メタ) アクリル酸及びその誘導体、ハロオレフィン類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、(メタ) アクリルアミド及びその誘導体、アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール等があげられるが、その種類の豊富さ、価格、レーザー照射時の分解性等の観点から(メタ) アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。前記化合物の誘導体の例としては、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、シクロアルケン、ビスシクロアルケンなどの脂環族、ベンジル、フェニル、フェノキシ、フルオレンなどの芳香族、アルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、(アルキル/アリルオキシ) ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールのエステルなどがあげられる。また、窒素、硫黄等の元素を含有した複素芳香族化合物であっても構わない。

【0036】

また、開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などを挙げることができる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコールアジペート) ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコールアジペート) ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(カプロラクトン) ジオールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0037】

本発明において、これら重合性の不飽和結合を有する有機化合物 (b) はその目的に応じて1種若しくは2種以上のものを選択できる。例えば印刷版として用いる場合、印刷インキの溶剤であるアルコールやエステル等の有機溶剤に対する膨潤を押さえるために用いる有機化合物 (b) として長鎖脂肪族、脂環族または芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましい。

【0038】

本発明の樹脂組成物より得られる印刷原版の機械強度を高めるためには、有機化合物 (b) としては脂環族または芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましく、この場合、有機化合物 (b) の全体量の20wt%以上であることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。また、前記芳香族の誘導体として、窒素、硫黄等の元素を有する芳香族化合物であっても構わない。

印刷版の反撥弾性を高めるため例えば特開平7-239548号に記載されているようなメタクリルモノマーを使用するとか、公知の印刷用感光性樹脂の技術知見等を利用して

選択することができる。

#### 【0039】

無機多孔質体(c)とは、粒子中に微小細孔を有する、あるいは微小な空隙を有する無機粒子である。レーザー彫刻において多量に発生する粘稠性の液状カスを吸収除去するための添加剤であり、版面のタック防止効果も有する。レーザー照射されても溶融しないこと、特に材質として限定されるものではないが、紫外線あるいは可視光線を用いて光硬化させる場合、黒色の微粒子を添加すると感光性樹脂組成物内部への光線透過性が著しく低下し、硬化物の物性低下をもたらすため、カーボンブラック、活性炭、グラファイト等の黒色微粒子は、本発明の無機多孔質体(c)としては適当でない。

#### 【0040】

無機多孔質体(c)の細孔容積は、好ましくは0.1ml/g以上10ml/g以下、より好ましくは0.2ml/g以上5ml/g以下である。細孔容積が0.1ml/g以上の場合、粘稠性液状カスの吸収量は十分であり、また10ml/g以下の場合、粒子の機械的強度を確保することができる。本発明において細孔容積の測定には、窒素吸着法を用いる。本発明の細孔容積は、-196℃における窒素の吸着等温線から求められる。

#### 【0041】

無機多孔質体(c)の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。平均細孔径の好ましい範囲は、1nm以上1000nm以下、より好ましくは2nm以上200nm以下、更に好ましくは2nm以上50nm以下である。平均細孔径が1nm以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性が確保でき、1000nm以下である場合、粒子の比表面積も大きく液状カスの吸収量を十分に確保できる。平均細孔径が1nm未満の場合、液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、液状カスが粘稠性であるため、ミクロ孔に入り難いのではないかと推定している。本発明の平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。平均細孔径が2~50nmのものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高い。本発明の細孔径分布は、-196℃における窒素の吸着等温線から求められる。

#### 【0042】

本発明は、好ましくはレーザー照射により切断され易いように比較的分子量の低い樹脂を採用し、それ故分子の切断時に多量に低分子のモノマー、オリゴマー類が発生するため、この粘稠性の液状カスの除去を多孔質無機吸収剤を用いて行うという、これまでの技術思想に全くない新しい概念を導入していることに最大の特徴がある。粘稠性液状カスの除去を効果的に行なうために、無機多孔質体の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、給油量等の物性は重要な要素となる。

#### 【0043】

無機多孔質体(c)は数平均粒径が0.1~100μmであることが好ましい。この数平均粒径の範囲より小さいものを用いた場合、本発明の樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞いやすく、彫刻装置を汚染するほか、樹脂(a)及び有機化合物(b)との混合を行う際に粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の発生等を生じやすい。他方、上記数平均粒径の範囲より大きなものを用いた場合、レーザー彫刻した際レリーフ画像に欠損が生じやすく、印刷物の精細さを損ないやすい傾向がある。より好ましい平均粒子径の範囲は、0.5~20μmであり、更に好ましい範囲は3~10μmである。本発明で用いる無機多孔質体の平均粒子径は、レーザー散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。

#### 【0044】

多孔質体の特性を評価する上で、多孔度という新たな概念を導入する。多孔度とは、平均粒子径D(単位:μm)と粒子を構成する物質の密度d(単位:g/cm<sup>3</sup>)から算出される単位重量あたりの表面積Sに対する、比表面積Pの比、すなわちP/Sで定義する。粒子1個あたりの表面積は、 $\pi D^2 \times 10^{-12}$ (単位:m<sup>2</sup>)であり、粒子1個の重量は $(\pi D^3 d / 6) \times 10^{-12}$ (単位:g)であるので、単位重量あたりの表面積S

は、 $S = 6 / (Dd)$  (単位:  $m^2 / g$ ) となる。比表面積  $P$  は、窒素分子を表面に吸着させ測定した値を用いる。

#### 【0045】

無機多孔質体 (c) の多孔度は、好ましくは 20 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 100 以上である。多孔度が 20 以上であれば、液状カスの吸着除去に効果がある。粒子径が小さくなればなるほど比表面積  $P$  は大きくなるため、比表面積単独では多孔質体の特性を示す指標として不適当である。そのため、粒子径を考慮し、無次元化した指標として多孔度を取り入れた。例えば、ゴム等の補強材として広く用いられているカーボンブラックは、比表面積は  $150 m^2 / g$  から  $20 m^2 / g$  と非常に大きい、平均粒子径は極めて小さく、通常 10 nm から 100 nm の大きさであるので、密度をグラファイトの  $2.25 g / cm^3$  として、多孔度を算出すると、0.8 から 1.0 の範囲の値となり、粒子内部に多孔構造のない無孔質体であると推定される。カーボンブラックはグラファイト構造を有することは一般的に知られているので、前記密度にグラファイトの値を用いた。一方、本発明で用いている多孔質シリカの多孔度は、500 を優に越えた高い値となる。

#### 【0046】

本発明の無機多孔質体は、さらに良好な吸着性を得るためには、特定の比表面積、吸油量を持つことが好ましい。

無機多孔質体 (c) の比表面積の範囲は、好ましくは  $10 m^2 / g$  以上  $1500 m^2 / g$  以下である。より好ましい範囲は、 $100 m^2 / g$  以上  $800 m^2 / g$  以下である。比表面積が  $10 m^2 / g$  以上であれば、レーザー彫刻時の液状カスの除去が十分となり、また、 $1500 m^2 / g$  以下であれば、感光性樹脂組成物の粘度上昇を抑え、また、チキソトロピー性を抑えることができる。本発明の比表面積は、 $-196^\circ C$  における窒素の吸着等温線から BET 式に基づいて求められる。

#### 【0047】

液状カス吸着量を評価する指標として、吸油量がある。これは、無機多孔質体 100 g が吸収する油の量で定義する。本発明で用いる無機多孔質体の吸油量の好ましい範囲は、 $10 ml / 100 g$  以上  $2000 ml / 100 g$  以下、より好ましくは  $50 ml / 100 g$  以上  $1000 ml / 100 g$  以下、更に好ましくは  $200 ml / 100 g$  以上  $800 ml / 100 g$  以下である。吸油量が  $10 ml / 100 g$  以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去に効果があり、また  $2000 ml / 100 g$  以下であれば、無機多孔質体の機械的強度を十分に確保できる。吸油量の測定は、JIS-K5101にて行うことが好ましい。

#### 【0048】

本発明の無機多孔質体 (c) は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形あるいは熔融せずに多孔質性を保持することが好ましい。950 $^\circ C$  において 2 時間処理した場合の灼熱減量は、好ましくは 15 wt % 以下、より好ましくは 10 wt % 以下である。

無機多孔質体の粒子形状は特に限定するものではなく、球状、扁平状、針状、無定形、あるいは表面に突起のある粒子などを使用することができる。その中でも、印刷版の耐摩耗性の観点から、球状粒子が特に好ましい。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体など使用することも可能である。特に限定するものではないが、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、メソポーラスモレキュラーシーブ、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス等を挙げることができる。

#### 【0049】

また、層状粘土化合物などのように、層間に数 nm ~ 100 nm の空隙が存在するものについては、細孔径を定義できないため、本発明においては層間に存在する空隙すなわち面間隔を細孔径と定義する。また、層間に存在する空間の総量を細孔容積と定義する。これらの値は、窒素の吸着等温線から求めることができる。

更にこれらの細孔あるいは空隙にレーザー光の波長の光を吸収する顔料、染料等の有機

色素を取り込ませることもできる。

#### 【0050】

球状粒子を規定する指標として、真球度を定義する。本発明で用いる真球度とは、粒子を投影した場合に投影図形内に完全に入る円の最大値 $D_1$ の、投影図形が完全に入る円の最小値 $D_2$ の比( $D_1/D_2$ )で定義する。真球の場合、真球度は1.0となる。本発明で用いる好ましい球状粒子の真球度は、0.5以上1.0以下、より好ましくは0.7以上1.0以下が望ましい。0.5以上であれば、印刷版としての耐磨耗性が良好である。真球度1.0は、真球度の上限値である。球状粒子として、70%以上、より好ましくは90%以上の粒子が、真球度0.5以上であることが望ましい。真球度を測定する方法としては、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真を基に測定する方法を用いることができる。その際、少なくとも100個以上の粒子がモニター画面に入る倍率において写真撮影を行うことが好ましい。また、写真を基に前記 $D_1$ および $D_2$ を測定するが、写真をスキャナー等のデジタル化する装置を用いて処理し、その後画像解析ソフトウェアを用いてデータ処理することが好ましい。

#### 【0051】

また、無機多孔質体の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆し表面改質処理を行い、より親水性化あるいは疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明において、これらの無機多孔質体(c)は1種類もしくは2種類以上のものを選択でき、無機多孔質体(c)を添加することによりレーザー彫刻時の液状カスの発生抑制、及びレリーフ印刷版のタック防止等の改良が有効に行われる。

#### 【0052】

本発明の感光性樹脂組成物における樹脂(a)、有機化合物(b)、及び無機多孔質体(c)の割合は、通常、樹脂(a)100重量部に対して、有機化合物(b)は5~200重量部が好ましく、20~100重量部の範囲がより好ましい。又、無機多孔質体(c)は1~100重量部が好ましく、2~50重量部の範囲がより好ましい。更に好ましい範囲は、2~20重量部である。

有機化合物(b)の割合が、上記の範囲であれば、得られる印刷版などの硬度と引張強伸度のバランスがとり易く、架橋硬化の際の収縮が小さくなり、厚み精度を確保することができる。

#### 【0053】

また、無機多孔質体(c)の量が上記の範囲であれば、版面のタック防止効果、及びレーザー彫刻した際に、彫刻液状カスの発生を抑制するなどの効果が十分発揮され、印刷版の機械的強度を確保することができ、透明性を保持することもできる。また、特にフレキソ版として利用する際にも、硬度が高くなりすぎないように抑えることができる。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が硬化反応に影響する。したがって、用いる無機多孔質体の屈折率が感光性樹脂組成物の屈折率に近いものを用いることが有効である。

#### 【0054】

本発明の感光性樹脂組成物を光もしくは電子線の照射により架橋して印刷版などとしての物性を発現させるが、その際に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は一般に使用されているものから選択でき、例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブック—基礎編」1986年培風館発行、に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤等が使用できる。また、光重合開始剤を用いて光重合により架橋を行なうことは、本発明の樹脂組成物の貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産出来る方法として有用であり、その際に用いる開始剤も公知のものが使用できる。ラジカル重合反応を誘起させる光重合開始剤としては、水素引き抜き型光重合開始剤と崩壊型光重合開始剤が、特に効果的な光重合開始剤として広く用いられている。大気中で光硬化させるためには、水素引き抜き型光重合開始剤と崩壊型光重合開始剤を組み合わせる使用することが特に好ましい。



## 【0055】

水素引き抜き型光重合開始剤として、特に限定するものではないが、芳香族ケトンを用いることが好ましい。芳香族ケトンは光励起により効率良く励起三重項状態になり、この励起三重項状態は周囲の媒体から水素を引き抜いてラジカルを生成する化学反応機構が提案されている。生成したラジカルが光架橋反応に関与するものと考えられる。本発明で用いる水素引き抜き型光重合開始剤として励起三重項状態を経て周囲の媒体から水素を引き抜いてラジカルを生成する化合物であれば何でも構わない。芳香族ケトンとして、ベンゾフェノン類、ミヒラーケトン類、キサントゲン類、チオキサントゲン類、アントラキノン類を挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を用いることが好ましい。ベンゾフェノン類とは、ベンゾフェノンあるいはその誘導体を指し、具体的には3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3, 3', 4, 4'-テトラメトキシベンゾフェノン等である。ミヒラーケトン類とはミヒラーケトンおよびその誘導体をいう。キサントゲン類とはキサントゲンおよびアルキル基、フェニル基、ハロゲン基で置換された誘導体をいう。チオキサントゲン類とは、チオキサントゲンおよびアルキル基、フェニル基、ハロゲン基で置換された誘導体をさし、エチルチオキサントゲン、メチルチオキサントゲン、クロロチオキサントゲン等を挙げることができる。アントラキノン類とはアントラキノンおよびアルキル基、フェニル基、ハロゲン基等で置換された誘導体をいう。水素引き抜き型光重合開始剤の添加量は、感光性樹脂組成物全体量の0.1wt%以上10wt%以下、より好ましくは0.5wt%以上5wt%以下であることが望ましい。添加量がこの範囲であれば、液状感光性樹脂組成物を大気中で光硬化させた場合、硬化物表面の硬化性は十分に確保でき、また、退候性を確保することができる。

## 【0056】

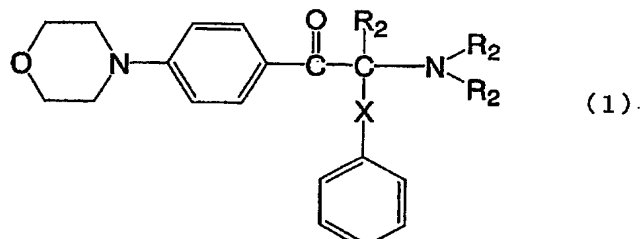
崩壊型光重合開始剤とは、光吸収後に分子内で開裂反応が発生し活性なラジカルが生成する化合物を指し、特に限定するものではない。具体的には、ベンゾインアルキルエーテル類、2, 2-ジアルコキシ-2-フェニルアセトフェノン類、アセトフェノン類、アシルオキシムエステル類、アゾ化合物類、有機イオウ化合物類、ジケトン類等を挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種類の化合物を用いることが好ましい。ベンゾインアルキルエーテル類としては、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、「感光性高分子」(講談社、1977年出版、頁228)に記載の化合物を挙げることができる。2, 2-ジアルコキシ-2-フェニルアセトフェノン類としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン等を挙げることができる。アセトフェノン類としては、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン等を挙げることができる。アシルオキシムエステル類としては、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-( $\alpha$ -ベンゾイル)オキシム等を挙げることができる。アゾ化合物としては、アゾビスイソプロピロニトリル、ジアゾニウム化合物、テトラゼン化合物等を挙げることができる。有機イオウ化合物としては、芳香族チオール、モノおよびジスルフィド、チウラムスルフィド、ジチオカルバメート、S-アシルジチオカルバメート、チオスルホネート、スルホキシド、スルフェネート、ジチオカルボネート等を挙げることができる。ジケトン類としては、ベンジル、メチルベンゾイルホルメート等を挙げることができる。崩壊型光重合開始剤の添加量は、感光性樹脂組成物全体量の0.1wt%以上10wt%以下が好ましく、より好ましくは0.3wt%以上3wt%以下である。添加量がこの範囲であれば、感光性樹脂組成物を大気中で光硬化させた場合、硬化物内部の硬化性は十分に確保できる。

## 【0057】

水素引き抜き型光重合開始剤として機能する部位と崩壊型光重合開始剤として機能する部位を同一分子内に有する化合物を、光重合開始剤として用いることもできる。 $\alpha$ -アミノアセトフェノン類を挙げることができる。例えば、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、下記一般式(1)で示される化合物を挙げることができる。

【0058】

【化1】



【0059】

(式中、 $R_2$  は各々独立に、水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を表す。また、 $X$  は炭素数 1～10 のアルキレン基を表す。)

【0060】

水素引き抜き型光重合開始剤として機能する部位と崩壊型光重合開始剤として機能する部位を同一分子内に有する化合物の添加量としては、感光性樹脂組成物全体量の 0.1 wt % 以上 10 wt % 以下が好ましく、より好ましくは 0.3 wt % 以上 3 wt % 以下である。添加量がこの範囲であれば、感光性樹脂組成物を大気中で光硬化させた場合であっても、硬化物の機械的物性は十分に確保できる。

【0061】

また、光を吸収して酸を発生することにより、付加重合反応を誘起させる光重合開始剤を用いることもできる。例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤、あるいは光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などが挙げられる。これらの光重合開始剤の添加量は、感光性樹脂組成物全体量の 0.1 wt % 以上 10 wt % 以下の範囲が好ましい。

その他、本発明の樹脂組成物には用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

【0062】

本発明の感光性樹脂組成物を円筒状に成形する方法は、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法、ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、プレートで厚みを合わせる、ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行なうことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などをほどこしても良い。また、感光性樹脂組成物を円筒状支持体上に塗布した後、光を照射し該感光性樹脂組成物を硬化・固化させる装置内に、レーザー彫刻用のレーザー光源を組み込んだ円筒状印刷原版成形・彫刻装置を用いて印刷版を形成することもできる。このような装置を用いた場合、円筒状印刷原版を形成した後、直ちにレーザー彫刻し印刷版を形成することができ、成形加工に数週間の期間を必要としていた従来のゴムスリーブでは到底考えられない短時間加工が実現可能となる。円筒状印刷原版を作製する工程において、感光性樹脂組成物を用いることにより円筒状印刷原版を極めて短時間で作製することが可能である。

【0063】

本発明で用いる円筒状支持体は、剛直性であってもフレキシブルであっても構わない。また、シート状支持体であっても構わない。本発明で用いる支持体の役割は、印刷原版の寸法安定性を確保することである。したがって、寸法安定性の高いものを選択することが好ましい。線熱膨張係数を用いて評価すると、好ましい材料の上限値は 100 ppm/℃ 以下、更に好ましくは 70 ppm/℃ 以下である。材料の具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンチオエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、全芳香

族ポリエステル樹脂からなる液晶樹脂、全芳香族ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、金属などを挙げることができる。また、これらの樹脂を積層して用いることもできる。

#### 【0064】

また、支持体の線熱膨張係数を小さくする方法として、充填剤を添加する方法、全芳香族ポリアミド等のメッシュ状クロス、ガラスクロスなどに樹脂を含浸あるいは被覆する方法などを挙げることができる。充填剤としては、通常用いられる有機系微粒子、金属酸化物あるいは金属等の無機系微粒子、有機・無機複合微粒子などを用いることができる。また、多孔質微粒子、内部に空洞を有する微粒子、マイクロカプセル粒子、低分子化合物が内部にインターカレーションする層状化合物粒子を用いることもできる。特に、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ゼオライト等の金属酸化物微粒子、ポリスチレン・ポリブタジエン共重合体からなるラテックス微粒子、高結晶性セルロース、生物が生成した高結晶性セルロースナノファイバー等の天然物系の有機系微粒子、繊維等が有用である。繊維強化プラスチック (FRP) 等の材料は、円筒状支持体として特に有用である。

#### 【0065】

本発明で用いる円筒状あるいはシート状支持体の表面に物理的、化学的処理を行うことにより、クッション層との接着性を向上させることができる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウエットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などである。

レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に 0.1 ~ 7 mm の範囲である。場合によっては、組成の異なる材料を複数積層しても構わない。

#### 【0066】

本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、無機多孔質体微粒子を含有した感光性材料を光架橋硬化させて形成したものが好ましい。したがって、有機化合物 (b) の重合性不飽和基、あるいはポリマーと有機化合物 (b) の重合性不飽和基が反応することにより 3 次元架橋構造が形成され、通常用いるエステル系、ケトン系、芳香族系、エーテル系、アルコール系、ハロゲン系溶剤に不溶化する。この反応は、有機化合物 (b) 同士、樹脂 (a) 同士、あるいは樹脂 (a) と有機化合物 (b) との間で起こり、重合性不飽和基が消費される。また、光重合開始剤を用いて架橋硬化させる場合、光重合開始剤が光により分解されるため、前記架橋硬化物を溶剤で抽出し、GC-MS 法 (ガスクロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法)、LC-MS 法 (液体クロマトグラフィーで分離したものを質量分析する方法)、GPC-MS 法 (ゲル浸透クロマトグラフィーで分離し質量分析する方法)、LC-NMR 法 (液体クロマトグラフィーで分離したものを核磁気共鳴スペクトルで分析する方法) を用いて解析することにより、未反応の光重合開始剤および分解生成物を同定することができる。更に、GPC-MS 法、LC-MS 法、GPC-NMR 法を用いることにより、溶剤抽出物中の未反応の樹脂 (a)、未反応の有機化合物 (b)、および重合性不飽和基が反応して得られる比較的低分子量の生成物についても溶剤抽出物の分析から同定することができる。3 次元架橋構造を形成した溶剤に不溶の高分子量成分については、熱分解 GC-MS 法を用いることにより、高分子量体を構成する成分として、重合性不飽和基が反応して生成した部位が存在するかを検証することが可能である。例えば、メタクリレート基、アクリレート基、ビニル基等の重合性不飽和基が反応した部位が存在することを質量分析スペクトルパターンから推定することができる。熱分解 GC-MS 法とは、試料を加熱分解させ、生成するガス成分をガスクロマトグラフィーで分離した後、質量分析を行なう方法である。架橋硬化物中に、未反応の重合性不飽和基又は重合性不飽和基が反応して得られた部位と共に、光重合開始剤に由来する分解生成物や未反応の光重合開始剤が検出されると、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させて得られたものであると結論付けることができる。

#### 【0067】

また、架橋硬化物中に存在する無機多孔質体微粒子の量については、架橋硬化物を空气中で加熱することにより、有機物成分を焼き飛ばし、残渣の重量を測定することにより得ることができる。

また、前記残渣中に無機多孔質体微粒子が存在することは、電界放射型高分解能走査型電子顕微鏡での形態観察、レーザー散乱式粒子径分布測定装置での粒子径分布、および窒素吸着法による細孔容積、細孔径分布、比表面積の測定から同定することができる。

#### 【0068】

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとしてコンピューターを利用してレーザー装置を操作し、原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよいが、彫刻を高速で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー等の赤外線あるいは近赤外線領域に発振波長を有するレーザーが好ましいものの一つである。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3あるいは第4高調波へ波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適する。フェムト秒レーザーなど極めて高い尖頭出力を有するレーザーを用いることもできる。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。一般には樹脂は炭酸ガスレーザーの10 $\mu$ m近傍に吸収を持つため、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必須ではない。YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザーは1 $\mu$ m近辺に発振波長を有するが、この波長領域に光吸収を有する有機物はあまり無い。その場合、この吸収を助ける成分である、染料、顔料の添加が必要となる。このような染料の例としては、ポリ(置換)フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物、；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス(カルコゲノピリロ)ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス(アミノアリール)ポリメチン染料；メロシアニン染料；及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネート、酸化鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉およびこれら金属にSi、Mg、P、Co、Ni、Y等をドーブしたもの等が挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良いし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせても良い。ただし、紫外線あるいは可視光線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させる場合、印刷原版内部まで硬化させるためには、用いる光線領域に吸収のある色素、顔料の添加量は低く抑えることが好ましい。

#### 【0069】

レーザーによる彫刻は酸素含有ガス下、一般には空気存在下もしくは気流下を実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状もしくは液状の物質は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗いとる方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去しても良い。

本発明により製造される原版は、印刷版用レリーフ画像の他、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品作成に用いられる絶縁体、抵抗体、導電体ペーストのパターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に応用し利用できる。

#### 【実施例】

##### 【0070】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

実施例及び比較例中、レーザー彫刻は炭酸ガスレーザー彫刻機(英国、ZED社製、商標「ZED-mini-1000」)を用いて行い、彫刻のパターンは、網点、500 $\mu$

m幅の凸線による線画、及び、500 $\mu$ m幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さを大きく設定すると、微細な網点部パターンのトップ部分の面積が確保できず、形状も崩れて不鮮明となるため、彫刻深さは0.55mmとした。

#### 【0071】

レーザー彫刻後、エタノールもしくはアセトンを含浸させた不織布（旭化成株式会社製、商標「BEMCOT M-3」）を用いてレリーフ印刷版上のカスを拭き取った。レーザー彫刻前の印刷原版、レーザー彫刻直後の印刷版、及び拭き取り後のレリーフ印刷版各々重量を測定し、下式により、彫刻時のカス残存率を求めた。

$$(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \div (\text{彫刻前の原版重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \times 100$$

#### 【0072】

また、拭き取り後のレリーフ印刷版面のタック測定は株式会社東洋精機製作所製タックテスターを用いて行なった。タック測定は、20℃において、試料片の平滑な部分に半径50mm、幅13mmのアルミニウム輪の幅13mmの部分と接触させ、該アルミニウム輪に0.5kgの荷重を加え4秒間放置した後、毎分30mmの一定速度で前記アルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪が試料片から離れる際の抵抗力をプッシュプルゲージで読み取る。この値が大きいもの程、ベトツキ度が大きく、接着力が高い。

更に、彫刻した部位のうち、80 l p i (Lines per inch) で面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡にて観察した。

微粒子の比表面積、細孔分布測定は、米国カンタクローム社製、オートソープ3MPを用い、液体窒素温度雰囲気下、窒素ガスを吸着させて測定した。

#### 【0073】

樹脂(a)として、下記製造例1～3で、樹脂(ア)～(ウ)を製造した。

##### (製造例1)

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量1990、OH価56.4）447.24gとトリレンジイソシアナート30.83gを加え80℃に加温下に約3時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート14.83gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が1分子あたり平均約2個）である数平均分子量約10000の樹脂(ア)を製造した。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

#### 【0074】

##### (製造例2)

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量1990、OH価56.4）447.24gとトリレンジイソシアナート30.83gを加え80℃に加温下に約3時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート7.42gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が1分子あたり平均約1個）である数平均分子量約10000の樹脂(イ)を製造した。この樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

#### 【0075】

##### (製造例3)

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコに旭化成株式会社製ポリカーボネートジオールである、商標「PCDL L4672」（数平均分子量1990、OH価56.4）449.33gとトリレンジイソシアナート12.53gを加え80℃に加温下に約3時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート47.77gを添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が1分子あたり平均約2個）である数平均分子量約3000の樹脂(ウ)を製造した。こ

の樹脂は20℃では水飴状であり、外力を加えると流動し、かつ外力を除いても元の形状を回復しなかった。

#### 【0076】

(実施例1～5)

(円筒状フレキシ印刷原版の作製)

前記の製造例で得られた樹脂(ア)から(ウ)、表1に示すように重合性不飽和基を有する有機化合物、無機多孔質体として富士シリシア化学株式会社製、多孔質性微粉末シリカである、商標「サイロスフェアC-1504」(以下略してC-1504、数平均粒子径4.5 $\mu$ m、比表面積520m<sup>2</sup>/g、平均細孔径12nm、細孔容積1.5ml/g、灼熱減量2.5wt%、吸油量290ml/100g)、商標「サイリシア450」(以下略してCH-450、数平均粒子径8.0 $\mu$ m、比表面積300m<sup>2</sup>/g、平均細孔径17nm、細孔容積1.25ml/g、灼熱減量5.0wt%、吸油量200ml/100g)、商標「サイリシア470」(以下略してC-470、数平均粒子径14.1 $\mu$ m、比表面積300m<sup>2</sup>/g、平均細孔径17nm、細孔容積1.25ml/g、灼熱減量5.0wt%、吸油量180ml/100g)、光重合開始剤、その他添加剤を加えて液状感光性樹脂組成物を作成した。厚さ2mm、内径213.384mm、幅300mmのガラス繊維強化プラスチック製の円筒状支持体上に、両面に接着剤層を有するクッションテープを気泡が入らないように貼り付けた。更に厚さ100 $\mu$ mの片面に接着剤付きのPETフィルムを接着剤の付いた面が表側になるように、クッションテープ上に巻きつけ固定した。上記のようにして得られた感光性樹脂組成物を、PETフィルム上に円筒状支持体を回転させながらドクターブレードを用いて厚さ1.9mmに塗布し、継ぎ目のない感光性樹脂組成物層を形成し円筒状積層体を得た。更に、得られた円筒状積層体表面にメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の紫外線を大気中で4000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーターとUV-35-APRフィルターを用いて積算したエネルギー量)照射し、円筒状の印刷原版を作製した。その後、印刷原版の厚さを調整するため、超硬バイトを用いて切削し、研磨布を用いて研磨することにより、厚さ1.7mmの感光性樹脂硬化物層を形成した。このようにして得られた円筒状印刷原版の表面に、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いて凹凸パターンを形成した。

#### 【0077】

感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター(オーク製作所社製、商標「UV-M02」)を用いて測定した。UV-35-APRフィルターを使用して測定したランプ照度は、100mW/cm<sup>2</sup>、UV-25フィルターを使用して測定したランプ照度は、14mW/cm<sup>2</sup>であった。

用いた多孔質性微粉末シリカの多孔度は、密度を2g/cm<sup>3</sup>として算出すると、サイロスフェアC-1504が780、サイリシア450が800、サイリシア470が1410である。

#### 【0078】

表2にレーザー彫刻された印刷版の評価結果を示す。表2の彫刻後のカス拭き取り回数とは、彫刻後発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数であり、この回数が多いと液状カスの量が多いことを意味する。

本発明の実施例で用いている二重結合含有有機化合物の内、脂環族および芳香族の誘導体は、BZMA、CHMAおよびPEMAである。

#### 【0079】

(実施例8)

シート状支持体として厚さ125 $\mu$ mの接着剤付きPETフィルムを用い、このPETフィルムの接着剤の塗布されている表面上に、実施例1で用いた感光性樹脂組成物をドクターブレードを用いて塗布した。得られた感光性樹脂組成物層に実施例1と同じメタルハライドランプを移動させながら、積算光量で4000mJ/cm<sup>2</sup>(UVメーターとUV-35-APRフィルターを用いて測定した値)の光を大気中で照射し、厚さ1.7mmの感光性樹脂硬化物層を得た。

## 【0080】

得られた印刷原版を、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いて、パターンを形成した。微細な網点パターン部では、円錐状の良好なパターンであった。

得られた印刷版の一部を切り出し、硬度測定サンプルとした。Zwick自動硬度計を用いて、測定開始から15秒後の値をショアA硬度とした。その結果、ショアA硬度は、72度であった。

感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）を用いて測定した。UV-35-APRフィルターを使用して測定したランプ照度は、 $100\text{ mW/cm}^2$ 、UV-25フィルターを使用して測定したランプ照度は、 $14\text{ mW/cm}^2$ であった。

## 【0081】

## （比較例1）

実施例8と同様にして感光性樹脂組成物層を形成した。得られた感光性樹脂組成物層の上に厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の離型剤付きPETカバーフィルムを貼り付け、実施例8と同様に積算光量で $4000\text{ mJ/cm}^2$ の光を照射し、感光性樹脂硬化物層を得た。

PETカバーフィルムを剥離し、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いてパターンを形成した。微細な網点パターン部では、円錐状の良好なパターンであった。しかしながら、網点部のパターンの一部分において、若干の膨潤がみられた。この膨潤現象は、レーザー彫刻時に発生する液状カスで膨潤したものと推定される。

## 【0082】

得られた印刷版の一部を切り出し、硬度測定サンプルとした。Zwick自動硬度計を用いて、測定開始から15秒後の値をショアA硬度とした。その結果、ショアA硬度は、76度であった。実施例8と比較して4度も高い値であった。

感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）を用いて測定した。UV-35-APRフィルターを使用して測定したランプ照度は、 $100\text{ mW/cm}^2$ 、UV-25フィルターを使用して測定したランプ照度は、 $0\text{ mW/cm}^2$ であった。UV-25フィルターを用いてランプ照度を測定する際、感光性樹脂組成物上にPETカバーフィルムを被覆しているため、このカバーフィルムに吸収される成分も考慮して、UV-25フィルター上に同じPETカバーフィルムを置いて照度を測定した。

## 【0083】

得られた印刷版のパターンを形成していない部分を切り出し、感光性樹脂硬化物をPETから外し、液体窒素で冷却し、その後ハンマーを用いて粉碎し粉末（G）を得た。また、同じようにして実施例8の印刷版からも粉末（H）を得た。粉末（G）、（H）を、同じ重量を秤量し、熱分解ガスクロマトグラフ装置（質量分析計付き）に、各々セットした。この装置は、熱分解装置（フロンティアラボ社製、商標「Py-2010D」）とキャピラリーガスクロマトグラフ装置（GCと略す）、質量分析装置（MSと略す、日本電子社製、商標「Automass Sun」）から構成される。加熱炉中で各々のサンプルを $250^\circ\text{C}$ に30分間加熱し、発生するガスを液体窒素でトラップするクライオフォーカシング法を用いて採取した。採取したガスをGC/MSを用いて分析し、量を比較した。その結果、採取されたガスは、感光性樹脂組成物中の有機化合物（b）であることがわかった。熱重量分析法（TG法、分析に用いた装置：島津製作所社製、商標「TGA-50」）による解析から、 $250^\circ\text{C}$ では熱分解していないことが確認されているので、採取されたガスは、未反応の有機化合物（b）であると推定される。未反応の有機化合物（b）と推定される化合物の量は、実施例8の方が、比較例1に比べて3分の1程度と少なかった。

## 【0084】

## （比較例2）

比較例1と、ランプがケミカルランプ（東芝社製、商標「APR用-370蛍光ランプ（東芝社製、商標「FLR20S-B-DU-37C/M」、20ワット）」、中心波長： $370\text{ nm}$ ）であることだけ異なる条件で、感光性樹脂組成物を光硬化させ印刷原版を形

成した。

PETカバーフィルムを剥離し、炭酸ガスレーザー彫刻機を用いてパターンを形成した。微細な網点パターン部では、円錐状の良好なパターンであった。しかしながら、網点部のパターンの一部分において、若干の膨潤がみられた。この膨潤現象は、レーザー彫刻時に発生する液状カスで膨潤したものと推定される。

【0085】

得られた印刷版の一部を切り出し、硬度測定サンプルとした。Zwick自動硬度計を用いて、測定開始から15秒後の値をショアA硬度とした。その結果、ショアA硬度は、76度であった。実施例8と比較して4度も高い値であった。

感光性樹脂組成物層表面でのランプ照度は、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）を用いて測定した。UV-35-APRフィルターを使用して測定したランプ照度は、 $3.1 \text{ mW/cm}^2$ 、UV-25フィルターを使用して測定したランプ照度は、 $0 \text{ mW/cm}^2$ であった。

【0086】



【表1】

	樹脂 (a) 種類 配合量	有機化合物 (b) 種類 配合量	無機多孔質体 (c) 種類 配合量	重合開始剤 種類 配合量	その他の添加剤 種類 配合量
実施例 1	(ア) 100	PEMA 37 BDEGMA 12	C-1504 7.7	DMPAP 0.9 BP 1.5	BHT 0.5
実施例 2	(イ) 100	同上	同上	同上	同上
実施例 3	(ウ) 100	同上	同上	同上	同上
実施例 4	(ア) 100	LMA 6 PPMA 15 DEEHEA 25 TEGDMA 2 TMPTMA 2	C-1504 7.7	同上	同上
実施例 5	(ア) 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C1504 7.7	同上	同上
実施例 6	(ア) 100	同上	同上	同上	同上
実施例 7	(ア) 100	同上	CH-450 7.7 C-470 7.7	DMPAP 1.6 BP 0.9	同上

表中の配合量の単位: 重量部

(略語の説明)

- LMA : ラウリルメタクリレート (Mn254)  
 PPMA : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (Mn400)  
 DEEHEA : ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルメタクリレート (Mn286)  
 TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート (Mn330)  
 TMPTMA : トリメチロールプロパントリメタクリレート (Mn339)  
 BZMA : ベンジルメタクリレート (Mn176)  
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート (Mn167)  
 BDEGMA : ブトキシジエチレングリコールメタクリレート (Mn230)  
 PEMA : フェノキシエチルメタクリレート (Mn206)  
 DMPAP : 2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェン  
 BP : ベンゾフェノン  
 BHT : 2,6-ジ-tert-ブチルアセトフェン

【0087】

【表 2】

	彫刻後のカス拭き 取り回数 (エタノール付きBEMCOT)	網点部の形状
実施例1	≦3	円錐状で良好
実施例2	≦3	円錐状で良好
実施例3	≦3	円錐状で良好
実施例4	≦3	円錐状で良好
実施例5	≦3	円錐状で良好
実施例6	≦3	円錐状で良好
実施例7	≦3	円錐状で良好

## 【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明は、レーザー彫刻によるフレキシ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターン形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成、電子回路形成における導体、半導体、絶縁体のパターン印刷、光学部品の反射防止膜、カラーフィルター、(近)赤外線カットフィルター等の機能性材料のパターン形成、更には液晶ディスプレイあるいは有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ等の表示素子の製造における配向膜、下地層、発光層、電子輸送層、封止材層の塗膜・パターン形成に適したレーザー彫刻可能な円筒状あるいはシート状フレキシ印刷原版の製造方法として好適である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 光照射により得られた感光性樹脂硬化物層中に、未反応の重合性不飽和基を有する有機化合物の残存量が少なく、硬化物の硬度を低くでき、かつレーザー彫刻性の良好な印刷原版の製造方法の提供。

【解決手段】 円筒状支持体あるいはシート状支持体上に、感光性樹脂組成物層を形成する工程、形成された感光性樹脂層に光を照射しレーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層を形成する工程、その後、該感光性樹脂硬化物層の膜厚を調整し感光性樹脂硬化物層表面を整形する工程を含み、感光性樹脂層に照射する光が 2 0 0 n m 以上 4 5 0 n m 以下の波長の光を含み、かつ感光性樹脂層表面での光の照度が、UVメーター（オーク製作所社製、商標「UV-M02」）と UV-35-APR フィルターを用いて測定した場合、2 0 m W / c m<sup>2</sup> 以上、前記 UVメーターと UV-25 フィルターを用いて測定した場合、3 m W / c m<sup>2</sup> 以上であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版の製造方法。

【選択図】 選択図なし

特願 2004-018472

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社

出証番号 出証特 2005-3012647